

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-020461

(43)Date of publication of application : 23.01.2002

(51)Int.Cl.

C08G 59/62
C08J 5/24
C08K 3/00
C08K 5/51
C08K 5/5415
C08L 63/00
C08L 83/06

(21)Application number.: 2000-207698

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 10.07.2000

(72)Inventor : MIYAKE SUMIYA
BABA TAKAYUKI

(54) EPOXY RESIN COMPOSITION, PREPREG AND COPPER-CLAD LAMINATE USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a base for IC package having an excellent flame retardancy without using a halogen type flame retardant, high heat resistance and low thermal expansion.

SOLUTION: The epoxy resin composition comprises (A) a novolak type epoxy resin, (B) at least one epoxy resin selected from the group consisting of a trishydroxyphenylmethane type epoxy resin and a tetrakis(hydroxyphenyl)ethane type epoxy resin, (C) a phenolic resin type curing agent having at least three phenolic hydroxyl groups in the molecule, (D) 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide, and (E) an inorganic filler as essential ingredients.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.04.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-20461

(P2002-20461A)

(43) 公開日 平成14年1月23日 (2002.1.23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 G 59/62		C 0 8 G 59/62	4 F 0 7 2
C 0 8 J 5/24	C F C	C 0 8 J 5/24	C F C 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	4 J 0 3 6
5/51		5/51	
5/5415		5/5415	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-207698 (P2000-207698)

(22) 出願日 平成12年7月10日 (2000.7.10)

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 三宅 澄也

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内

(72) 発明者 馬場 孝幸

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物、プリプレグ及びそれを用いた銅張積層板

(57) 【要約】

【課題】 ハロゲン系難燃剤を使用せずとも優れた難燃性を有し、高耐熱、低熱膨張の I C パッケージ用基板を提供する。

【解決手段】 (A) ノボラック型エポキシ樹脂、

(B) トリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、テトラキスヒドロキシフェニルエタン型エポキシ樹脂からなる群から少なくとも1種選ばれるエポキシ樹脂、(C) 1分子中に3個以上のフェノール性水酸基を有するフェノール樹脂系硬化剤、(D) 9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド、及び(E) 無機充填材を必須成分とすることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)ノボラック型エポキシ樹脂、
(B)トリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、テトラキスヒドロキシフェニルエタン型エポキシ樹脂からなる群から少なくとも1種選ばれるエポキシ樹脂、(C)1分子中に3個以上のフェノール性水酸基を有するフェノール樹脂系硬化剤、(D)9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド、及び(E)無機充填材を必須成分とすることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 成分(C)がフェノールノボラックである請求項1記載の銅張積層板用エポキシ樹脂組成物。

【請求項3】 成分(E)無機充填材が溶融シリカであり、かつエポキシ樹脂組成物中50重量%以上を占めることを特徴とする請求項1又は2記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項4】 平均粒径が1 μ m以下の球状溶融シリカが無機充填材中10重量%以上占める請求項1記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項5】 (A)ノボラック型エポキシ樹脂、
(B)トリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、テトラキスヒドロキシフェニルエタン型エポキシ樹脂からなる群から少なくとも1種選ばれるエポキシ樹脂、(C)1分子中に3個以上のフェノール性水酸基を有するフェノール樹脂系硬化剤、(D)9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド、(E)無機充填材、及び(F)カップリング剤を必須成分とすることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【請求項6】 成分(F)が、シロキサン結合の繰返し単位を2個以上有し、かつアルコキシ基を有するシリコーンオイル型カップリング剤である請求項5記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項7】 請求項1乃至6のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を基材に含浸、乾燥してなることを特徴とするプリプレグ。

【請求項8】 請求項7記載のプリプレグを加熱成形してなることを特徴とする銅張積層板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ハロゲン系難燃剤を使用せずとも優れた難燃性を有し、かつ優れた耐熱性、寸法安定性を発現するエポキシ樹脂組成物、プリプレグ及びそれを用いた銅張積層板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体の分野では高密度実装技術の進歩から従来の面実装からエリア実装に移行していくトレンドが進行し、BGAやCSPなど新しいパッケージが登場、増加しつつある。そのため以前にもましてインターポーザ用リジッド基板が注目されるようになり、高耐

熱、低熱膨張基板の要求が高まってきた。一方、これら半導体に用いられる樹脂部材は難燃性が求められることが多い。従来この難燃性を付与するため、エポキシ樹脂においては臭素化エポキシなどのハロゲン系難燃剤を用いることが一般的であった。しかし、ハロゲン含有化合物からダイオキシンが発生するおそれがあることから、昨今の環境問題の深刻化とともに、ハロゲン系難燃剤を使用することが回避されるようになり、広く産業界にハロゲンフリーの難燃化システムが求められるようになった。このような時代の要求によってリン系難燃剤が脚光を浴び、リン酸エステルや赤リンが検討されたが、これらの従来のリン系難燃剤は加水分解しやすく樹脂との反応に乏しいため、耐半田性が低下したり、ガラス転移温度が低下するという問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような問題を解決するべくなされたもので、ハロゲンフリーで優れた難燃性を有し、かつ高耐熱、低熱膨張の特性を発現するエポキシ樹脂組成物、プリプレグ、及び銅張積層板を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、耐熱性に寄与する多官能エポキシ樹脂、フェノール樹脂系硬化剤、難燃性や優れた耐加水分解性を有する特定構造のリン化合物、及び低熱膨張性や低吸水性を発現する無機充填材を必須成分として含有する銅張積層板用として好適なエポキシ樹脂組成物を技術骨子とするものであり、かかる組成により上記目的を達成するに至った。具体的には、エポキシ樹脂として、ノボラック型エポキシ樹脂と、トリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂及びテトラキスヒドロキシフェニルエタン型エポキシ樹脂から選ばれる少なくとも1種のエポキシ樹脂とを使用し、1分子中に3個以上のフェノール性水酸基を有するフェノール樹脂系硬化剤、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド、及び無機充填材を必須成分とすることを特徴とするエポキシ樹脂組成物、さらにはこれらの成分に加え、カップリング剤を必須成分とすることを特徴とするエポキシ樹脂組成物、およびこれらのエポキシ樹脂組成物を基材に含浸、乾燥して得られるプリプレグ、及びそれを用いて加熱成形してなる銅張積層板である。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明に用いる、(A)ノボラック型エポキシ樹脂としては、フェノールノボラックエポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラックエポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラックエポキシ樹脂が例示されるが、成分(B)の多官能エポキシ樹脂の吸水性の大きさや架橋密度が高くなりすぎる欠点を補完する目的からオルソクレゾールノボラックエポキシ樹脂が好ましい。

【0006】次に(B)トリスヒドロキシフェニルメタ

ン型エポキシ樹脂及びテトラキスヒドロキシフェニルエタン型エポキシ樹脂から選ばれる少なくとも1種のエポキシ樹脂は、具体例として、1, 1, 2, 2-テトラキスヒドロキシフェニルエタンのグリシジルエーテル化物、およびその2量体、3量体やその誘導体、トリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、およびその2量体、3量体やその誘導体が例示される。これらの多官能エポキシ樹脂は、後述する反応性リン化合物である、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシドがエポキシ基と反応して樹脂中のエポキシ基が減少するため、ガラス転移温度を高い状態に保つため必須である。

【0007】本発明において、エポキシ樹脂組成物全体中に占める(A)成分と(B)成分の合計量の割合は10〜50重量%が好ましい。10重量%未満では、結合剤成分が少なくなり、耐熱性が低下するようになる。50重量%を越えると、無機充填材の割合が低下し、熱膨張、吸水率が増加し好ましくない。また、(A)成分と(B)成分との割合は任意であるが、20:80〜80:20が耐熱性や吸水性の点から好ましい。なお、エポキシ樹脂として、(A)及び(B)成分以外のエポキシ樹脂、例えばビスフェノールA型のエポキシ樹脂をエポキシ樹脂全体の30重量%以下配合してもよい。

【0008】次に成分(C)1分子中に3個以上のフェノール性水酸基を有するフェノール樹脂系硬化剤としては、フェノールノボラック、ビスフェノールAノボラック、フェノールアラキル樹脂等が例示されるが、フェノール性水酸基当量が比較的小さく、低官能のモノマーを容易に除去できるフェノールノボラックが好ましい。本発明では(C)成分は、エポキシ樹脂のエポキシ基と、(B)成分のフェノール性水酸基の当量比が0.8以上1.2以下となるよう添加することが好ましい。この範囲外ではガラス転移温度の低下や電気特性の低下が生じることがある。

【0009】本発明の難燃成分である、成分(D)9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシドは、リンに結合している水素がエポキシ基と反応する反応性リン化合物であり、従来のリン酸エステルや赤リンのように加水分解して吸水性を高めたり、密着性を低下させたりすることがなく、極めて優れたリン系難燃剤である。本発明の(D)成分添加量は、エポキシ樹脂組成物全体に対して、0.5〜10重量%が好ましい。0.5重量%未満では難燃効果が低下するおそれがあり、10重量%を越えるとガラス転移温度が低下する場合がある。

【0010】成分(E)無機充填材は、タルク、アルミナ、ガラス、シリカ、マイカなど汎用の充填材が使用できるが、中でも低熱膨張性に優れた溶融シリカが好ましい。その形状は破砕状、球状があるが、樹脂組成物の溶融粘度を下げるためには球状シリカを使う、などその目

的に合わせた使用方法が採用される。平均粒径1 μ m以下の微細球状溶融シリカを無機充填材中に10重量%以上含まれるよう添加すると、充填性がよくなり諸特性の向上に効果がある。無機充填材はエポキシ樹脂組成物中50重量%以上を占めると熱膨張、吸水率が小さくなるので好ましい。ただし、90重量%を越えるとエポキシ樹脂組成物中の無機充填材の割合が大きすぎて含浸等の操作が困難となる。

【0011】本発明の樹脂組成物にさらに(F)カップリング剤を用いると、樹脂と充填材の界面のぬれ性が向上し好ましい。特にシロキサン結合の繰り返し単位を2個以上有し、かつアルコキシ基を有するシリコーンオイル型カップリング剤はプリプレグ製造時の高温にさらされても揮発することなく、充填材表面にコーティングされるので好ましく用いられる。この場合、汎用シランカップリング剤との併用が充填材とのぬれ性と充填材表面へのカップリング剤の定着性のバランスがとれ効果的である。本発明では(F)成分は、エポキシ樹脂組成物全体に対して、0.1〜5重量%が好ましい。0.1重量%未満では充填材の表面全体にカップリング剤を分散させることができない可能性がある。また5重量%を越えるとガラス転移温度が低下する場合がある。

【0012】本発明のエポキシ樹脂組成物は必要に応じて、上記成分以外の添加剤を特性を損なわない範囲で添加することができる。本発明のエポキシ樹脂組成物は溶剤を用いてワニスとして、または無溶剤にて基材に塗布しプリプレグを得ることができる。基材としてはガラス織布、ガラス不織布、その他有機基材などを用いることができる。本発明のエポキシ樹脂組成物は繊維基材に含浸、乾燥することによりプリプレグが得られ、このプリプレグの1枚又は複数枚を銅箔とともに加熱成形して銅張積層板が得られる。これらのプリプレグ及び銅張積層板も本発明に含まれるものである。

【0013】

【実施例】実施例1

オルソクレゾールノボラックエポキシ樹脂(大日本インキ化学製エピクロンN-665)16重量部(以下、部と略す)、テトラキスヒドロキシフェニルエタン型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ製エピコートE1031S)15部、フェノールノボラック(軟化点105℃)11.5部、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド(三光化学製)7部、およびエポキシ樹脂と硬化剤量の合計100部に対し2-フェニル-4-メチルイミダゾールを0.03部をメチルエチルケトンとメチルセロソルブの混合溶剤に溶解した後、この溶液にエポキシシランカップリング剤(日本ユニカー製A-187)0.4部、シリコーンオイル型カップリング剤A(日本ユニカー製MAC2101)0.1部を加え攪拌し、続いて球状溶融シリカA(平均粒径20 μ m)45部、微細球状溶融シリカ

(平均粒径 $0.5\mu\text{m}$)5部をいかり型攪拌羽根で攪拌しながら少しずつ添加した。全成分を混合したところで高速攪拌機を用いて10分攪拌した。作製したワニスを用いてガラスクロス(厚さ $180\mu\text{m}$ 、日東紡績製)に含浸し、 150°C の加熱炉で6分乾燥してワニス固形分(アブリレグ中、ガラスクロスを除く成分)が約50重量%のアブリレグを得た。このアブリレグを所定枚数重ね、両面に $12\mu\text{m}$ の銅箔を重ねて、圧力 $40\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、温度 190°C で120分加熱加圧成形を行い両面銅張積層板を得た。

【0014】得られた両面銅張積層板の評価方法を①～③に、BGAの評価方法を④、⑤に示す。

①ガラス転移温度

厚さ 0.6mm の両面銅張積層板を全面エッチングし、得られた積層板から $10\text{mm}\times 60\text{mm}$ のテストピースを切り出し、動的粘弾性測定装置を用いて $3^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温し、 $\tan\delta$ のピーク位置をガラス転移温度とした。

②線膨張係数

厚さ 1.2mm の両面銅張積層板を全面エッチングし、得られた積層板から $2\text{mm}\times 2\text{mm}$ のテストピースを切り出し、TMAを用いてZ方向の線膨張係数を $5^\circ\text{C}/\text{分}$ で測定した。

③難燃性

UL-94規格、垂直法により測定した。

【0015】④パッケージ反り量

実施例で作製した厚さ 0.4mm の両面銅張積層板をBGA用に回路加工した。この回路基板(リジッドインターポーザ)と封止材料に住友ベークライト製EME-7*

*720を用いて、金型温度 180°C 、注入圧力 $75\text{kg}/\text{cm}^2$ 、硬化時間2分で225pBGA(パッケージサイズは $24\times 24\text{mm}$ 、厚さ 1.17mm 、シリコンチップはサイズ $9\times 9\text{mm}$ 、厚さ 0.35mm 、チップと回路基板のボンディングパッドとを $25\mu\text{m}$ 径の金線でボンディングしている。)を成形し、 175°C 、8時間後硬化した。室温に冷却後、パッケージのゲート部から対角線方向に、パッケージ上面の高さの変位を表面粗さ計により測定し、ゲート部を基準とした最大の変位値を反り量とした。単位は μm 。

⑤耐半田クラック性

④と同様の方法で得たパッケージ8個を、 85°C 、相対湿度60%の環境下で168時間放置した後、JEDECの方法に準じてIRリフロー処理を行った。処理後の内部の剥離、及びクラックの有無を超音波探傷機で観察し、不良パッケージの個数を数えた。不良パッケージの個数がn個であるとき、 $n/8$ と表示する。

【0016】実施例2～7及び比較例1～3

表1及び表2に示す配合にて、実施例1と同様の方法で両面銅張積層板を得た。評価方法も前述の通りである。評価結果を表1及び表2の下欄に示す。本発明のエポキシ樹脂組成物を用いて得られた銅張積層板は、ハロゲン化合物を使用していないにもかかわらず優れた難燃性を有し、ICパッケージでの評価において優れた半田耐熱性を示し、加えて成形後の反りも極めて小さい。

【0017】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
球状溶融シリカ ¹⁾	45	45					
球状溶融シリカ ²⁾							
球状溶融シリカB ³⁾			52	60	52	25	75
微細球状溶融シリカ ⁴⁾	5	5	8	10	8		5
水酸化アルミ ⁵⁾					10		
球状アルミナ ⁶⁾						20	
タルク ⁷⁾						15	
エポキシ樹脂カプリング剤 ⁸⁾	0.4	0.5	0.4	0.4	0.4		0.4
シリコーンオイル型シランカプリング剤A ⁹⁾	0.1		0.1	0.1			0.1
シリコーンオイル型シランカプリング剤B ¹⁰⁾					0.1		
オルソクレソールノボラックエポキシ樹脂 ¹¹⁾	16		12.5	8.5	9	12.5	8.5
フェノールノボラックエポキシ樹脂 ¹²⁾		15					
テトラキス(2-ロキシフェニル)エタン型エポキシ樹脂 ¹³⁾	15	15	12.5			12.5	6
トリス(4-ロキシフェニル)メタン型エポキシ樹脂 ¹⁴⁾				9.5	9.5		
フェノールノボラック ¹⁵⁾	11.5	12.5	9.5	8	8	10.5	4
ビスフェノールAノボラック ¹⁶⁾							1.5
HCA ¹⁷⁾	7	7	5	3.5	3	4.5	1.5
2-フェニル-4-ジアルキルジゾール ¹⁸⁾	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
ガラス転移温度($^\circ\text{C}$)	195	200	195	192	191	193	183
線膨張係数(ppm)	34	35	21	17	21	29	12
難燃性(UL-94,垂直法)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
パッケージ反り量(μm)	30	29	23	20	26	31	19
耐半田クラック性(不良数/総数)	0/8	1/8	0/8	0/8	0/8	1/8	1/8

【0018】

※ ※【表2】

	比較例1	比較例2	比較例3
球状溶融シリカ ³⁾		45	45
微細球状溶融シリカ ⁴⁾		5	5
エポキシシランカップリング剤 ⁸⁾		0.4	0.4
シリコンオイル型シランカップリング剤 ⁹⁾		0.1	0.1
オルソクレゾールノボラックエポキシ樹脂 ¹¹⁾			15
フェノールノボラックエポキシ樹脂 ¹²⁾	60		
テトラキスヒドロキシフェニルエタン型エポキシ樹脂 ¹³⁾			11.5
ビスフェノールA型エポキシ樹脂 ¹⁶⁾		33	
フェノールノボラック ¹⁵⁾	24	9.5	13
HCA ¹⁷⁾	16	7	
トリフェニルフォスフェート			10
2-フェニル-4-メチルイミダゾール ¹⁸⁾	0.03	0.03	0.03
ガラス転移温度(℃)	168	105	195
線膨張係数(ppm)	60	52	21
難燃性(UL-94,垂直法)	V-0	V-0	V-0
パッケージ反り量(μm)	103	59	33
耐半田クラック性(不良数/総数)	8/8	8/8	8/8

【0019】表の注

- 1) 球状溶融シリカA：平均粒径20μm
 2) 破砕状溶融シリカ：平均粒径5μm
 3) 球状溶融シリカB：平均粒径8μm
 4) 微細球状溶融シリカ：平均粒径0.5μm
 5) 水酸化アルミ：平均粒径12μm
 6) 球状アルミナ：平均粒径10μm
 7) タルク：平均粒径5μm
 8) エポキシシランカップリング剤：日本ユニカー製A187
 9) シリコンオイル型カップリング剤A：日本ユニカー製MAC2101
 10) シリコンオイル型カップリング剤B：日本ユニカー製MAC2301
 11) オルソクレゾールノボラックエポキシ樹脂：大日本インキ化学製エピクロンN-665
 12) フェノールノボラックエポキシ樹脂：大日本インキ化学製エピクロンN-775
 13) テトラキスヒドロキシフェニルエタン型エポキシ樹脂：油化シェルエポキシ製エピコートE1031S *

- * 14) トリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂：油化シェルエポキシ製エピコートE1032
 15) フェノールノボラック：軟化点105℃、水酸基当量104
 16) ビスフェノールAノボラック：軟化点115℃、水酸基当量129
 17) 9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド(三光化学製)
 18) 2-フェニル-4-メチルイミダゾール：配合量はエポキシ樹脂と硬化剤の合計量100部に対する量
 19) ビスフェノールA型エポキシ樹脂：エポキシ当量250

【0020】

【発明の効果】本発明のエポキシ樹脂組成物は、ハロゲン系難燃剤を使用せずとも優れた難燃性を有し、高耐熱、低熱膨張の特性を有している。従って、本発明のエポキシ樹脂組成物から得られた銅張積層板は半田耐熱性に優れ、反りの小さいICパッケージ用基板を提供でき、関連産業に大きく寄与することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C08L 63/00
83/06

識別記号

FI

C08L 63/00
83/06

ターマート(参考)

C

F ターム(参考) 4F072 AA04 AA07 AB09 AB28 AB29
AD23 AE01 AE07 AE23 AF03
AF06 AF14 AF19 AG03 AG19
AH02 AH21 AL13
4J002 CC03Y CD00X CD06W CP054
DE147 DJ017 DJ047 DJ057
DL007 EW116 EX038 FA087
FD017 FD136 GQ01
4J036 AC02 AC03 AF06 FA01 FA12
FA13 FB08 FB16 JA08